

Sn  
Ti-oxalate

DERWENT-ACC-NO: 1987-237565

DERWENT-WEEK: 198734

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pet resin moulding compsn. - prepd. by  
reacting ethylene glycol and terephthalic acid in the presence of  
prod. polyester

PATENT-ASSIGNEE: TORAY IND INC[TORA]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0287812 (December 23, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 62146949 A	June 30, 1987	N/A
008 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 62146949A	N/A	1985JP-0287812
December 23, 1985		

INT-CL (IPC): C08L067/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62146949A

BASIC-ABSTRACT:

The thermoplastic polyester consists of dicarboxylic acid component (terephthalic acid) and a diol component (ethylene glycol). The polyester is synthesised with one or more of Sn cpds. and Ti-cpds. as a polymerisation catalyst. The compsn. is a blend of 100 wt. pts. of polyester and 0.5-80 wt. pt. of glycidyl contg. olefin copolymer.

The Sn cpd. is pref. an alkyl tin oxide e.g. monobutyl tin oxide and dibutyl tin oxide. The Ti cpd. is e.g. tetraalkyl titanate, titanyloxalate, titanium tetrachloride, pref. tetraethyl titanate, tetrabutyl titanate. The

addn. amt.

of the catalyst is pref. 0.005-0.2 wt.% (pref. 0.01-0.1 wt.%).

Phosphoric

acid, phosphorous acid, etc. is opt. added to improve the hue of the polymer.

The polyester pref. has a log viscosity of 0.52-1.18 at 25 deg.C in 0.5%

ortho-chlorophenol soln. The glycidyl contg. olefin copolymer is pref. of

ethylene/glycidylmethacrylate copolymer, ethylene/

glycidylmethacrylate/vinylacetate copolymer. A small amt. of organic sulphon-

ic acid metal salt e.g. Na-dodecyl-benzenesulphonate and an alcohol-sulphuric acid

ester e.g. Na-lauryl sulphonate ester are added together to improve impact-resistance. A mouldability improver e.g. Ba-stearate, antioxidant,

heat-stabiliser UV-absorber, lubricant and releasing agent etc. are opt. added.

ADVANTAGE - Compsn. has good impact-resistance and surface-smoothness.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A23

CPI-CODES: A02-A06; A02-A07A; A04-G01B; A05-A04; A05-E04B; A07-A04D; A08-M09B;

A09-A05A;

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-146949

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)6月30日

C 08 L 67/02

LPA

6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑬ 発明の名称 成形用ポリエチレンテレフタレート系組成物

⑭ 特 願 昭60-287812

⑮ 出 願 昭60(1985)12月23日

⑯ 発 明 者 中 村 清 一 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑰ 発 明 者 岡 本 勝 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑱ 発 明 者 井 上 俊 英 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1 発明の名称

成形用ポリエチレンテレフタレート系組成物

2 特許請求の範囲

テレフタル酸成分を主とするジカルボン酸成分とエチレングリコール成分を主とするジオール成分からなる熱可塑性ポリエステルにおいて重合反応触媒として錫化合物、チタン化合物から選ばれた一種以上をもちいて製造した熱可塑性ポリエステル100重量部にグリシジル基含有オレフィン系共重合体を0.5～80重量部配合してなる成形用ポリエチレンテレフタレート系組成物。

3 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は耐衝撃性に代表される機械的特性および表面平滑性に代表される表面外観がすぐれた成形用ポリエチレンテレフタレート系組成物に関するものである。

<従来の技術>

芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族または脂環族ジオールから構成される熱可塑性ポリエステルは、繊維やフィルムとして広く使用されている。

その中でポリエチレンテレフタレートは、すぐれた耐熱性、剛性、表面特性を有している。ところが、ポリブチレンテレフタレートなどに比較して結晶化速度が遅く、成形しにくい、耐衝撃性が不良であるなどエンジニアリングプラスチックとしての用途に適合しないという大きな欠点も有している。

従来、ポリエチレンテレフタレートの耐衝撃性を改善するために、多量のガラス繊維などの補強充填材を使用することが提案され、実施されているが、充填材で強化することにより、確かに耐衝撃性は改善されるものの、非強化ポリエチレンテレフタレートの有するすぐれた表面特性すなわち表面平滑性、表面すべり性、表面外観や柔軟性、流動性などがほとんど失われる

という大きな欠点を有している。このためこれらの特性が重視される自動車の外装部分、電気、電子の外観部品などの分野においては、上記補強充填剤で強化したポリエチレンテレフタレートは使用できない。

耐衝撃性の改良方法として、本発明者らは飽和ポリエステルとグリシジル基を含有するオレフィン系共重合体を組合せる方法（特開昭52-32045号公報）を先に知見した。

一方、ポリエチレンテレフタレートの重合反応触媒としてはアンチモン化合物の他にゲルマニウム化合物、スズ化合物、チタン化合物を重合反応触媒として用いることが知られているが、工業的にもつとも有利で一般的なのはアンチモン化合物である。

＜発明が解決しようとする問題点＞

しかしながら前記、飽和ポリエステルとグリシジル基を有するオレフィン系共重合体を組合せる方法において、飽和ポリエステルとして通常の製造方法で製造したポリエチレンテレフタ

レートを使用した場合、すなわち、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分をエステル交換法または直接エステル化法でエステル化せしめ得られた低重合体を重合反応触媒としてアンチモン化合物を用いて所定の重合度まで重合して得られるポリエチレンテレフタレートを使用した場合、工業的には最も有利ではあるが、ゲル化物が生成するなどして、耐衝撃性の改良に十分な効果が得られない、表面平滑性に欠けるという欠点を有していることが判明した。

本発明の課題は、上述のような欠点を解消し、耐衝撃性に代表される機械的特性および表面平滑性に代表される表面外観のすぐれた成形品が得られうるポリエチレンテレフタレート系樹脂組成物を提供することである。

＜問題点を解決するための手段＞

本発明者らの検討によれば特定の重合反応触媒を用いて製造した熱可塑性ポリエステルにグリシジル基を含有するオレフィン系共重合体を組合せることにより本発明が解決しようとして

— 3 —

いる問題点を解決し得ることが判明した。

すなわち、本発明はテレフタル酸成分を主とするジカルボン酸成分とエチレングリコール成分を主とするジオール成分からなる熱可塑性ポリエステルにおいて重合反応触媒として錳化合物、チタン化合物から選ばれた一種以上をもちいて製造した熱可塑性ポリエステル100重量部に対しグリシジル基含有オレフィン系共重合体を0.5～80重量部配合してなる成形用ポリエチレンテレフタレート系組成物を提供するものである。

本発明において重合反応触媒としてもちいられる錳化合物としてはモノブチルチンオキサイド、ジブチルチンオキサイドなどのアルキルチンオキサイドなどが好ましく使用される。

またチタン化合物としてはテトラフルキルチタネート、シユウ酸チタニル塩類、シユウ酸チタニル、四塩化チタンなどのチタン化合物が挙げられ、例えばテトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネ

— 4 —

トなどおよびそれらの部分加水分解物、シユウ酸チタニルアンモニウム、シユウ酸チタニルナトリウム、シユウ酸チタニルカリウム、シユウ酸チタニルカルシウム、シユウ酸チタニルストロンチウム、シユウ酸チタニルマンガン、塩化チタン酸ナトリウム、フッ化チタン酸アンモニウムなどが挙げられ、テトラエチルチタネート、テトラブチルチタネートが好ましく使用される。

これらの重合反応触媒は単独又は二種以上を混合してもちいてもよい。これらの添加量はポリエステルに対し、0.005～0.2重量％が好ましく、特に0.01～0.1重量％が好ましい。またこれら重合反応触媒の添加時間は重合開始前であれば任意の時点でもよい。

本発明にもちいるテレフタル酸成分を主とするジカルボン酸成分はテレフタル酸またはそのアルキルエステル、フェニルエステルなどのエステル形成性誘導体を主たるジカルボン酸成分とし、その一部（20モル％以下）をイソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジ

— 5 —

—382—

— 6 —

カルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(P-カルボキシフェニル)メタンアントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などの一種以上で置き換えてもよい。

またジオール成分としてはエチレングリコールまたはそのエステル形成性成分を主たるジオール成分とし、その一部(20モル%以下)を炭素数2~20の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シク

- 7 -

もよい。

また熱可塑性ポリエステルを製造する際にはポリマの色調を改良するためにリン酸、亜リン酸、次亜リン酸およびそれらのアルキルエステルまたはアールエステルなど例えばリン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸トリメチル、リン酸メチルジエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリスプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリベンジル、リン酸トリシクロヘキシル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリ(δ-ヒドロキシブチル)、亜リン酸トリフェニルなど特にリン酸、亜リン酸、リン酸トリメチル、亜リン酸トリメチルなどをエステル化反応、またはエステル化交換反応後に添加してもよい。

また、上記の熱可塑性ポリエステルは0.5%のオルソクロロフェノール溶液を25℃において測定した対数粘度が0.36~1.40、とくに0.52~1.18の範囲にあることが好ましく、

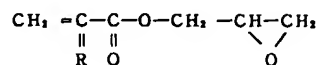
ロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオールなど、およびそれらのエステル形成性誘導体の一種以上で置き換えてもよい。

前記ジカルボン酸成分とジオール成分からなる熱可塑性ポリエステルの重合方法は特に制限されないが、例えばテレフタル酸とエチレングリコールを無触媒か又は触媒(例えばスズ化合物またはチタン化合物)の存在下に直接エステル化せしめるか、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールを触媒(マグネシウム化合物、亜鉛化合物、コバルト化合物、カルシウム化合物、またはマンガン化合物など)の存在下でエステル交換せしめてまず低重合体を製造し、これに錫化合物、チタン化合物から選ばれた一種以上からなる重合反応触媒を添加し、減圧下で重合せしめて熱可塑性ポリエステルを得る方法を行うことができる。またこの重合反応触媒の添加時期は、特に限定されず重合反応前ならいずれでもよく、直接エステル化反応前またはエステル交換反応前に添加しておいて

- 8 -

0.36未満の場合には、十分な機械的特性が得ることが難しく、1.40を越えた場合には表面光沢の良好な成形品を得ることが難しい。

本発明でもちいられるグリシジル基含有オレフィン系共重合体とはα-オレフィンとα,β-不飽和酸のグリシジルエステルからなる共重合体であり、該共重合体におけるα-オレフィンとはエチレン、プロピレン、ブテン-1などであるが、エチレンが好ましく使用される。またα,β-不飽和酸のグリシジルエステルとは、一般式



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基である。)

で示される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルなどであり、メタクリル酸

グリシジルが好ましく使用される。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルの共重合量は0.5～50重量部の範囲が適当である。さらに、40重量部以下であれば上記の共重合体と共重合可能である不飽和モノマすなわちビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、メチル、エチル、プロピルなどのアクリル酸およびメタクリル酸のエステル類、アクリロニトリル、スチレンなどを共重合せしめてもよい。

グリシジル基を含有するオレフィン系共重合体の具体例としては、エチレン／グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン／グリシジルメタクリレート／酢酸ビニル共重合体が挙げられる。これらは2種以上混合して用いることができる。

また、グリシジル基含有オレフィン系共重合体は熱可塑性ポリエステル100重量部に対し0.5～80重量部、特に、5～50重量部で用いることが好ましい。

-11-

システアリン酸バリウム、テレフタル酸モノメチルナトリウム、テレフタル酸ジナトリウム、イソフタル酸モノメチルナトリウム、イソフタル酸ジナトリウム、エチレン-メタクリル酸共重合体の部分ナトリウム置換物、マイカ、タルク、カオリン、クレーなどが好ましく使用でき、ステアリン酸バリウムが特に好ましい。

これら成形性改良剤の添加量は熱可塑性ポリエステル100重量部に対し、0.01～25重量部、特に0.05～10重量部が好ましい。

また本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤及び熱安定剤（例えばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など）、紫外線吸収剤（例えばベンゾフェノン、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど）、滑剤及び離型剤（モンタン酸及びその塩、エステル、ハーフエステル、ステアリンアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど）、染料（例えばニトロシンなど）及び

なお、グリシジル基含有オレフィン系共重合体を用いる際には、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムやドデシルスルホン酸ナトリウム塩のような有機スルホン酸金属塩およびラウリル硫酸エステル・ナトリウム塩のようなアルコールの硫酸エステル塩などを少量併用添加するとより良好な耐衝撃性改良効果を得ることができる。

本発明の組成物には成形性改良剤として、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、亜鉛およびバリウムの硫酸塩、炭酸塩および酸化物、上記金属と炭素数1～36の脂肪族カルボン酸あるいは芳香族カルボン酸との塩、エチレン- $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸共重合体の上記金属との塩、粉末状の粘土鉱物質などが有効にもちいられる。

これらの成形性改良剤の具体例としては、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、エポキ

-12-

顔料（例えば硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど）を含む着色剤、難燃剤、可塑剤、帯電防止剤などの通常の添加剤を1種以上添加してもよい。

また他の熱可塑性樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体などの変性ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、本発明以外のポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート樹脂などを添加することができる。

本発明のポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の製造方法としては、例えば前記のように錳化合物、チタン化合物から選ばれた一種以上を重縮合触媒として用いたポリエチレンテレフタレートにグリシジル基含有オレフィン系共重合体および他の添加物を一括して配合し、これをスクリー型押出機に供給し、溶融押出混合

-13-

-384-

-14-

する方法などが採用できる。

本発明の樹脂組成物は射出成形、押出成形などの通常の方法で容易に成形することが可能であり耐衝撃性および良好な色調を有する成形品が得られる。

以下実施例によつて本発明を説明する。

#### <実施例>

##### 実施例1～6、比較例1～7

テレフタル酸ジメチルに対し1.80倍モル量のエチレングリコールを加えて攪拌し、次いで製造されるポリエステル量に対し、エステル交換反応触媒として酢酸コバルト・4水和物を0.09重量%添加して徐々に昇温し、常圧、240～245℃でエステル交換せしめて低重合体とした。これにリン酸トリメチル0.02重量%を加えてよく攪拌し、ついで重合反応触媒としてモノローブチルチンオキサイド、テトラブチルチタネート又は三酸化アンチモンを製造されるポリエステルに対し第1表に示す割合に添加した。ついで減圧および昇温を開始し、

減圧開始から約50分で真空度0.03 Torr、温度280℃とし、約2時間重合せしめた後、水中に吐出して、対数粘度0.65のポリエチレンテレフタレートチップを得た。

得られたポリエチレンテレフタレートチップ100重量部に対し、エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体(共重合重量比 88/12)、および第1表に示す他の添加剤を第1表に示す割合に配合ブレンドし、275℃に設定した40mmφスクリューを有した押出機に熔融混練してペレット化した。得られたペレットを280℃に設定した型締圧75tの射出成形機に供し、金型温度130～150℃の条件で成形しASTM D256に規定された衝撃試験片を得た。

次いで得られた試験片をもちいてASTM D256にしたがつて衝撃試験を行ない耐衝撃性を評価した。

これらの結果を第1表に示した。

なお、得られた試験片の表面平滑性は、実施

例1～6のものの方が比較例1～7のものよりもすぐれていた。

第 1 表

	エステル交換触媒 酢酸コバルト ・4水和物 (重量%)	重合反応触媒			グリシジル基 含有オレフィン 系共重合体	成形性改良剤 ステアリン酸バ リウム (重量部)	耐衝撃性 アイゾット衝撃 値 (ノッチ付) (kg・cm/cm)
		モノアブチル チンオキサイ ド (重量%)	オトアブチル チタネート (重量%)	三酸化アンチ モン (重量%)			
1	0.09	0.05	—	—	10	—	6.5
2	0.09	0.05	—	—	10	1	6.7
3	0.09	—	0.05	—	5	1	6.0
4	0.09	—	0.05	—	10	—	6.7
5	0.09	—	0.05	—	10	1	6.6
6	0.09	—	0.05	—	30	1	7.5
1	0.09	0.05	—	—	—	1	1.3
2	0.09	—	0.05	—	—	—	1.3
3	0.09	—	0.05	—	—	1	1.3
4	0.09	—	—	0.05	—	1	1.2
5	0.09	—	—	0.05	10	—	1.3
6	0.09	—	—	0.05	10	1	1.2
7	0.09	—	—	0.05	30	1	1.6

—18—



実施例7～8、比較例8～16

例7～8のものの方が比較例8～16のものよりもすぐれていた。

テレフタル酸に対して1.5倍モル量のエチレングリコールを加えて攪拌し、次いで製造されるポリエステル量に対し、直接エステル化触媒としてモノブチルチンオキサイド、テトラブチルチタネートを第2表に示す割合に添加し、徐々に昇温し245℃、N<sub>2</sub>ガス加圧下に直接エステル化せしめて低重合体とした。これにリン酸0.02%を加えよく攪拌し、さらに重合反応触媒としてモノブチルチンオキサイド、テトラブチルチタネート又は三酸化アンチモンを第2表の割合に添加した。ついで減圧および昇温を開始し、減圧開始から約50分で真空度0.03 Torr、温度280℃として約2hr重合せしめた後水中に吐出して対数粘度0.65のポリエチレンテレフタレートを得た。以下実施例1と同様にしてエチレン/グリシジル共重合体と配合し、成形、評価を行つた。結果を第2表に示した。

なお、得られた試験片の表面平滑性は、実施

-19-

-20-

第 2 表

		直接エステル化触媒		重合反応触媒			グリシジル基含有オレフィン系共重合体	成形性改良剤	耐衝撃性
		モノローブチルチンオキサイド(重量%)	テトラブチルチタネート(重量%)	モノブチルチンオキサイド(重量%)	テトラブチルチタネート(重量%)	三酸化アンチモン(重量%)	エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体(重量部)	ステアリン酸ベリウム(重量部)	アイゾット衝撃値(ノッチ付)(kg・cm/cm)
実施例	7	0.04	—	0.05	—	—	10	1	6.8
	8	0.04	—	—	0.05	—	10	—	6.7
	9	0.04	—	—	0.05	—	10	1	6.7
	10	0.04	—	—	0.05	—	30	1	7.4
	11	—	0.04	0.05	—	—	10	—	6.7
	12	—	0.04	0.05	—	—	10	1	6.7
	13	—	0.04	—	0.05	—	10	1	6.8
	14	0.02	0.02	—	0.05	—	10	1	6.7
比較例	8	0.04	—	0.05	—	—	—	1	1.3
	9	0.04	—	—	0.05	—	—	1	1.3
	10	—	0.04	—	0.05	—	—	1	1.2
	11	0.04	—	—	—	0.05	—	1	1.2
	12	—	0.04	—	—	0.05	—	1	1.2
	13	0.04	—	—	—	0.05	10	—	1.4
	14	0.04	—	—	—	0.05	10	1	1.4
	15	—	—	—	—	0.05	30	1	1.5
	16	—	0.04	—	—	0.05	10	1	1.3

第1表および第2表の結果から明らかなように本発明の組成物から得られる成形品の特性は三酸化アンチモンをもちいた従来品に比較して耐衝撃性が著しくすぐれている。

＜発明の効果＞

本発明により耐衝撃性に代表される機械的特性、表面平滑性に代表される表面外観がすぐれた成形用ポリエチレンテレフタレート系組成物を得ることが可能になった。

特許出願人 東 レ 株 式 会 社